

JP08196896

Title:
No title available

Abstract:

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-196896

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 13/00

Z

A 2 3 P 1/02

A 6 1 K 9/107

B

B 0 1 J 2/00

A

G 0 3 G 9/ 08

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平7-13851

(22)出願日

平成7年(1995)1月31日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 田林 勲

埼玉県久喜市本町6-2-15

(72)発明者 山崎 純夫

埼玉県川口市木曽呂477-2

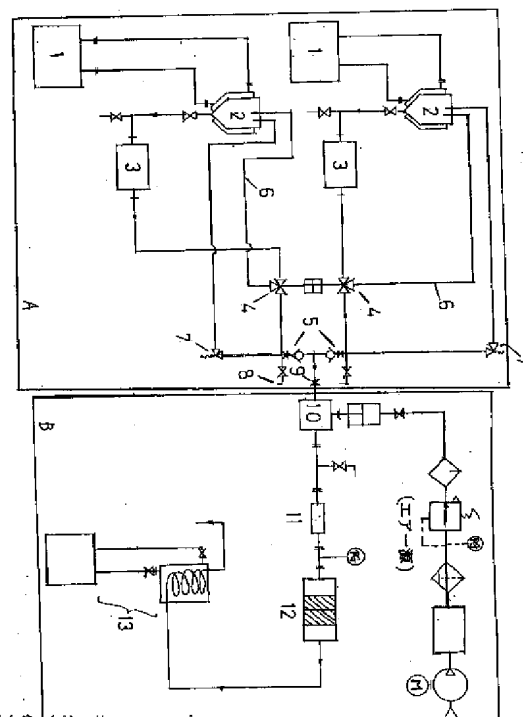
(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 微粒子製造装置

(57)【要約】

【構成】 混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)とを別々の配管を通して衝突チャンバーの手前で混合して衝突チャンバー内で衝突させるか、又は該溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)を別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させる機構を有する微粒子製造装置。

【効果】 本発明の製造装置を用いると、粒度分布の均一性の高い微粒子を連続して製造できる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）とを別々の配管を通して衝突チャンバーの手前で混合して衝突チャンバー内で衝突させるか、又は該溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）を別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させる機構を有することを特徴とする微粒子製造装置。

【請求項2】 衝突チャンバー内での溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）の衝突圧力が 300 kg/cm^2 以上であることを特徴とする請求項1記載の微粒子製造装置。

【請求項3】 生成した微粒子を冷却する冷却機構を有することを特徴とする請求項1記載の微粒子製造装置。

【請求項4】 溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）とを定量ポンプで供給し、かつ両液の混合部位の手前または両液を衝突チャンバーに供給する手前に各々の液供給タンクへの液循環配管を設置したことを特徴とする請求項1記載の微粒子製造装置。

【請求項5】 液供給機構が恒温に制御されたことを特徴とする請求項1又は4記載の微粒子製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は微粒子、特に微粒子分散液の製造装置に関し、更に詳しくは、溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）とを別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させる機構を有する微粒子の製造装置に関する。本発明は特にインキ、塗料、電子写真用トナー、医薬、食品、写真、製紙等の様々な分野に適用可能な微粒子を製造し得る装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 混合すると新たに粒子を発生するか、既存にある粒子が改質される、異なる性質の2液を混合して微粒子を製造する方法は、一般的には2液を混合して強く攪拌するか、一つの液を攪拌しながら他の1液を滴下する方法が一般的であった。

【0003】 例えば、アルコキシシランの有機溶媒溶液と、アルカリ調整水と有機溶媒の混合溶液との混合反応によるシリカ球状粒子の従来の製造方法では、アルコキシシランの濃度が高いと粒度分布のシャープな単分散球状シリカが得られなくなるという欠点があり、特開平6-191827号公報ではアルコキシシランの有機溶媒溶液と、アルカリ調整水のpHを11～14に範囲に設定した有機溶媒との混合液を従来の方法で混合し、混合反応液のアルコキシシラン濃度と温度をコントロールして粒径が分布がシャープで生産効率が向上したシリカ球状単分散粒子の製造方法が提案されている。

【0004】 また、マイクロカプセルや乳化は、インキ・塗料・電子写真用トナー・医薬・食品・写真・製紙等様々な分野で利用されており、そのためのマイクロカプ

2

セル化技術あるいは乳化技術は現在も盛んに研究されているが、マイクロカプセル製造装置あるいは乳化装置は、単純に有機溶剤溶液（油相）と水溶液（水相）を攪拌機で混合攪拌する方法、油相と水相を混合後、強力な分散機を用いて大きなシェアをかけて乳化分散する方法、油相または水相を攪拌しながら異なる相質の液体を滴下する方法が一般的であった。またその結果、一般的に得られる乳化物あるいはマイクロカプセルは微粒子で安定であると思われていた。

【0005】 上記の異なる性質の2液を混合して微粒子を製造する方法は、以下のような問題を有していた。すなわち、上記アルコキシシランの加水分解によるシリカ単分散微粒子を得るアルコキシド法では、組成および熟成温度条件の改良にも関わらず、混合直後の加水分解反応とそれに引き続く縮重合反応のうち、加水分解反応後に生じたシリカ粒子の粒径分布が必ずしも均一ではなく、引き続く縮重合反応、すなわち加熱熟成後に得られるシリカ粒子の粒径分布の広がりや粗大粒子発生の原因になっていた。

【0006】 同様に、金属セラミックスは2種以上含む複合酸化物で、原料粉体が高純度で組成が均一、焼結性が良い超微粒子が必要とされるため、 BaCl_2 と TiCl_4 のような金属塩の混合溶液にシュウ酸のような沈殿剤を加えた沈殿粒子を得る共沈法では、得られる $\text{BaTiO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の沈殿物の粒子分布が不均一でこのシュウ酸塩の熱分解によって生じる BaTiO_3 の粒子径に影響を与えていた。

【0007】 前記の例のように、異なる2液の混合によって生成する粒子は、粒子径が安定なレベルに達する間に粒子間の凝集や合一に伴って、多分散化やゲル化が生じるか、場合によっては粒度分布計ではカウントできないような微量の粗大粒子が発生しやすいという欠点を有していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）とを別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させることにより粒度分布の均一性の高い微粒子を製造できる装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0010】 即ち、本発明は（1）混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）とを別々の配管を通して衝突チャンバーの手前で混合して衝突チャンバー内で衝突させるか、又は該溶液又は分散液（A）と異質の溶液（B）を別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させる機構を有することを特徴とする微粒子

製造装置、(2) 該装置がさらに生成した微粒子を冷却する冷却機構を有することを特徴とする微粒子製造装置、(3) 上記(1)の装置に溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)とを定量ポンプで供給し、かつ両液の混合部位の手前または両液を衝突チャンパーに供給する手前に各々の液供給タンクへの液循環配管を設置したことを特徴とする微粒子製造装置を提供する。

【0011】本発明の装置に適用され得る、混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)は、特に限定されるものではないが、両者を混合した時に化学的又は物理的な作用により微粒子を形成するか、若しくは含有する微粒子を改質するものであれば差し支えない。

【0012】上記溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)との混合から微粒子を得る例としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アルコキシシランのアルコール溶液とアルコールの水溶液を混合し両液を衝突させることによりシリカの単分散粒子が得られる。この場合、アルコキシシランが加水分解してシリカ微粒子の分散液が生成する。ここで使用されるアルコールとしては、アルコキシシラン溶液では例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等で、加水分解を生じせしめるアルコール水溶液では例えばメタノール、エタノール等のアルコールの水溶液が好ましい。

【0013】(2) 金属塩の混合溶液に沈殿剤溶液を加えて沈殿粒子が得られる。この場合、金属塩の混合溶液と沈殿剤溶液とを衝突せしめることにより良好な微粒子を沈殿せしめることができる。金属塩の混合溶液としては、例えば BaCl_2 と TiCl_4 の混合水溶液、 MnCl_2 と FeCl_3 の混合水溶液、 ZnCl_2 と TFeCl_3 の混合水溶液等が挙げられ、また、沈殿剤溶液としては、例えばシュウ酸が挙げられる。

【0014】(3) マイクロカプセル製造については、コアセルベーション法(相分離法)、界面沈殿法(液中乾燥法)や転相乳化法等があり、代表的な例としては水に溶解可能な有機溶剤をベースとした溶液と水または添加剤等を含む多量の水溶液とを、いずれかにマイクロカプセル成分を含有して衝突せしめることによって、マイクロカプセル化した微粒子を含む分散液が得られる。

【0015】この際に使用される水に溶解可能な有機溶剤とは、水と有機溶剤が自由に相溶する必要はなく、僅かでも溶解度を有しているものを指し、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール類；アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等の酢酸エステル類；セロソルブやカルピトール等のグリコールエーテル類；グリコールエステル類；アミド類等があるがこれらの溶剤は二種類以上組合わせて使用することも可能であり、水溶液の

組み合わせで安定なマイクロカプセルを形成するようなものを選択すればよい。

【0016】水に溶解可能な有機溶剤に溶解、若しくは分散しているカプセル成分としては、可溶性樹脂や可溶性染料や染料前駆体、カーボンブラック等の無機顔料、有機顔料等の着色剤、医薬有効成分、食品抽出物等があり、必要に応じて乳化剤などの添加剤を加えることができる。

【0017】この際の可溶性樹脂としては、酸価が50～150の合成樹脂の少なくとも一部がアルカリ性中和剤で中和され、水に溶解可能な有機溶剤に溶解する自己水分散性樹脂が好ましい。かかる樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸等の酸基含有ビニルモノマーとスチレン、酢酸ビニル、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等の他のビニルモノマーとの共重合樹脂が好ましい。しかし、本発明の製造装置において水または添加剤等を含む水溶液との衝突によりカプセルを形成する樹脂であれば使用できる。即ち、水溶液中に含有する保護コロイドや乳化剤等によってカプセルを形成して分散化し得る樹脂が相当する。

【0018】水溶液中に含有する添加剤成分としては、保護コロイド、例えばゼラチン・卵白・レシチン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール・ポリビニルピロリドン・カルボキシメチルセルロース等の水溶性樹脂；水溶性染料、分散染料等の染料や染料前駆体；カーボンブラック等の無機顔料、有機顔料等の着色剤、があり、必要に応じてpH調整剤、水溶性有機溶剤、乳化剤、防腐剤、キレート剤等を併用することができる。

【0019】本発明の製造装置に上記各成分を適用することによって微粒子で分散安定性に優れたマイクロカプセルが得られる。有機溶剤可溶性カプセル成分を含む有機溶剤溶液と水または水溶液とを混合後に得られるマイクロカプセルは、比較的短時間にある粒径に達するが、有機溶剤と水とが混和する結果、カプセル成分の不溶化や着色剤等の固形成分の凝集に伴い系は不安定となり、極短時間に粒径が増大してくる。この場合、従来のような製造方法であれば形成したカプセルは両溶性でないため粒子が固体状態となり、そのまま放置すると再分散化しなくなる。しかし、本発明の製造装置であればカプセルが固形化する前に衝突による強力なシエアがかかるため、微粒子の状態でカプセルが安定化されて分散安定性に優れたマイクロカプセルが得られる。本発明の製造装置においては、水溶液と有機溶剤溶液との混合後直ちに装置内でカプセル化を完了させる必要があり、好ましくは1分以内、さらに好ましくは10秒以内、できれば装置の衝突機構内に別々の配管を通して有機溶剤溶液と水溶液を供給することが望ましい。

【0020】上記のマイクロカプセル化を行う場合、本発明の製造装置では、水または水溶液と有機溶剤溶液を別々の配管を通して衝突チャンパーの手前で混合し、さ

らに混合液を2つの流路に分けてそれらの混合液を衝突チャンパー内の流路に導入するか、水溶液と有機溶剤溶液を別々の配管を通して衝突チャンパー内に導入して、衝突チャンパーの流路内の平面部あるいは流路内の混合物同士の衝突によりマイクロカプセル化を行うよう工夫される。

【0021】本発明のマイクロカプセル製造装置では、混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)との衝突圧力を、より微粒子化するために300 kg/cm²以上、好ましくは500 kg/cm²以上となるように設定するのが望ましい。このような高圧で2液を衝突させた場合、特に300 kg/cm²以上の圧力で衝突させてマイクロカプセル化を行う場合には、得られたマイクロカプセル分散液が衝突エネルギーのためかなり昇温して、マイクロカプセルの凝集が起りやすいことから、それを防ぐために該装置の衝突チャンパーの後部に冷却装置を有することが望ましい。

【0022】水または水溶液と有機溶剤溶液とを一定比率で安定して混合し、衝突チャンパーに供給したり、両液を別々の流路を経て衝突チャンパーに供給する装置は、連続的にマイクロカプセルを生産する手段として極めて重要であり、供給手段が定量ポンプで、かつ両液の混合部位や衝突チャンパーの手前に各々の液供給タンクへの液循環配管を設置することによって一定比率で安定した液の供給が可能になる。

【0023】本発明の製造装置でマイクロカプセル化を行う場合、両液の温度はマイクロカプセルの粒子径等に大きく影響するため、装置全体の温度コントロールを行うことが好ましいが、実際には両液の供給からマイクロカプセル化までの時間を極めて短時間にできるため、製造装置における液供給タンク等の液供給系を恒温に制御して実施してもよい。

【0024】次に本発明の製造装置の一例を図面に示す。図1は供給する二種類の液が衝突する前に混合される場合における、衝突チャンパー部分を含む本発明の製造装置のシステムダイヤグラム図である。図1中のブロックAは液供給装置部分の概略図であり、またブロックBは衝突チャンパーを含む部分の概略図である。加熱冷却装置1で恒温に保たれたジャケット付き供給タンク2のそれぞれの水溶液と有機溶剤溶液とはポンプ3によって各々一定の比率でエア式三方弁4と逆止弁5を経て混合される。この時、循環ライン6によって過剰の液が供給タンク2に戻されることにより、安定した液の供給が可能となる。安全性を考慮してリリーフ弁7を設置した方がよい。また検量用バルブ8から液を取り出して液の供給量を知ることができる。

【0025】混合された液はニードル弁9で供給量を調整した後、高圧ポンプ10に送られる。高圧ポンプ10で加圧された混合液はフィルター1.1を経て衝突チャン

パー12に送られ、該チャンパー内で二液に分けられた後300 kg/cm²以上の圧力で流路内の平面部あるいは液同士が衝突し、微粒子の製造が行われる。得られた微粒子含有液は冷却装置13で冷却されて回収される。図1の衝突チャンパー12では、そのディスク原理図である図3に示すように予め2液が混合され、次いでその混合液を2分し、それぞれをチャンパー内の貫通孔を通過し、先ずチャンパー内の壁に衝突し、貫通孔の断面積よりも小さい断面積を有するオリフィス部分で加速されることによって、両液が激しく衝突した後、衝突チャンパー内から外に流出する。

【0026】また、図2は供給する二種類の液が予め混合されることなく衝突される場合における、衝突チャンパー部分を含む本発明の製造装置のシステムダイヤグラム図である。図2中のブロックAは液供給装置部分の概略図であり、またブロックBは衝突チャンパーを含む部分の概略図である。加熱冷却装置1で恒温に保たれたジャケット付き供給タンク2のそれぞれの水溶液と有機溶剤溶液はポンプ3によって各々一定の比率で衝突式マイクロカプセル化装置の高圧ポンプ10に送られる。この時、循環ライン6によって過剰の液が供給タンク2に戻されることにより、安定した液の供給が可能となる。安全性を考慮してリリーフ弁7を設置した方がよい。また検量用バルブ8から液を取り出して液の供給量を知ることができる。高圧ポンプは2つの液を別々の配管を通して一定の比率でチャンパーに供給するために、ダブルプランジャーポンプのような同期のとれる高圧ポンプが必要である。

【0027】高圧ポンプで加圧された水溶液と有機溶剤溶液は別々の配管を経てフィルター1.1を経て衝突チャンパー12に送られ、300 kg/cm²以上の圧力で流路内の平面部あるいは液同士が衝突し、マイクロカプセル化が行われる。得られた微粒子含有液は冷却装置13で冷却されて回収される。図2の衝突チャンパー12では、そのディスク原理図である図4に示すように異なる2液がそれぞれチャンパー内の貫通孔を通過し、先ずチャンパー内の壁に衝突し、貫通孔の断面積よりも小さい断面積を有するオリフィス部分で加速されることによって、両液が激しく衝突した後、衝突チャンパー内から外に流出する。

【0028】本発明の装置では、チャンパー内の2つの流路にバランスのとれた加圧を維持してかつ任意に2液の比率を設定するために、プランジャーの断面積と衝突チャンパーの図3及び4の貫通孔及びオリフィスの断面積の比率を調整する等の工夫が必要である。また、該オリフィスで2液が衝突し、その後オリフィスから噴出して一層混合されることになる。

【0029】尚、本発明の製造装置に用いられる衝突チャンパー12の例を図5～7に示す。

【0030】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『重量部』を表わす。

【0031】〔実施例1〕

(有機溶剤溶液)

カーボンブラック	20部
スチレンアクリル酸樹脂(酸価40)	20部
MEK	60部
ガラスビーズ	150部
の配合物をペイントシェーカーで4時間練肉し、	
MEK	30部
I P A	45部

を加えて取り出し、有機溶剤溶液150部を得た。

(水溶液)

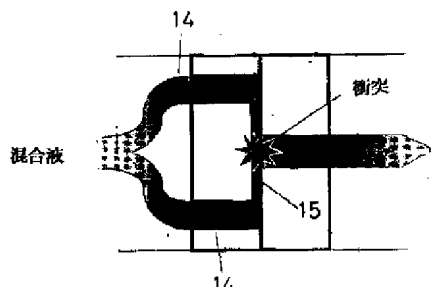
イオン交換水	598部
N-メチルピペリジン	2部

上記有機溶剤溶液と上記水溶液を図1の装置を用いて液温20℃、混合比率1:4で700kg/cm²の圧力で衝突チャンバー内で衝突せしめてマイクロカプセル化を行った。この時2液が混合してからマイクロカプセル化装置を出るまでの時間は5秒であった。得られたマイクロカプセル液をロータリーエバポレーターを用いて有機溶剤を留去し、最終の着色マイクロカプセル水分散液を得た。

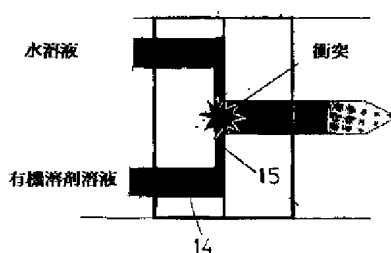
【0032】得られたマイクロカプセル水分散液は平均0.2μmの粒径を有し、粒径分布がシャープで凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示した。

〔比較例1〕実施例1で用いた有機溶剤溶液150部に実施例1で用いた水溶液600部を、有翼攪拌機を用いて500回転で攪拌しながら毎分10部の滴下速度で滴下混合して、1時間後に滴下・攪拌を終了し、実施例1と同様に有機溶剤を留去し、最終の着色マイクロカプセル水分散液を得た。

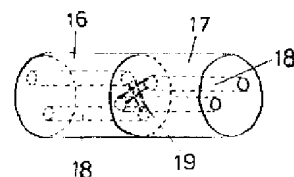
【図3】



【図4】



【図5】



【0033】得られたマイクロカプセル水分散液は平均0.5μmの粒径を有し、粒径分布がシャープでなく、しかも目視可能な凝集物が多量に存在していた。

【0034】

【発明の効果】本発明の製造装置は、混合することにより微粒子を生成するか、又は微粒子を改質することができる溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)とを別々の配管を通して衝突チャンバーの手前で混合して衝突チャンバー内で衝突させるか、又は該溶液又は分散液(A)と異質の溶液(B)を別々の配管を通して衝突チャンバー内で衝突させることによって、粒子径分布が比較的均一な微粒子を形成することができ、更にマイクロカプセル含有分散液では分散安定性をも向上せしめ得るものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】2液混合マイクロカプセル製造装置システムダイアグラム図。

【図2】2液別供給マイクロカプセル製造装置システムダイアグラム図。

【図3】図1の衝突チャンバー12のディスク原理図。

【図4】図2の衝突チャンバー12のディスク原理図。

【図5】図1及び図2の衝突チャンバー12のディスク組立斜視図。

【図6】図1の衝突チャンバー12の一例を示すディスク原理図。

【図7】図2の衝突チャンバー12の一例を示すディスク原理図。

【符号の説明】

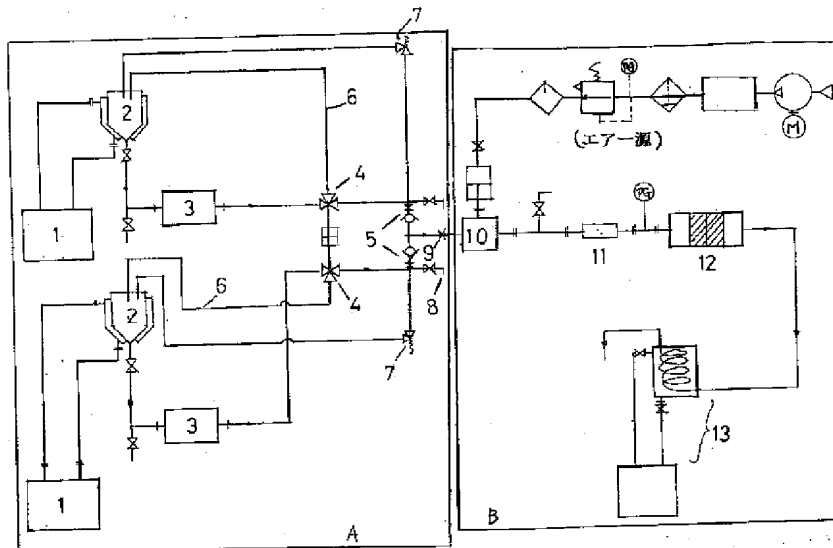
16 ディスクA

17 ディスクB

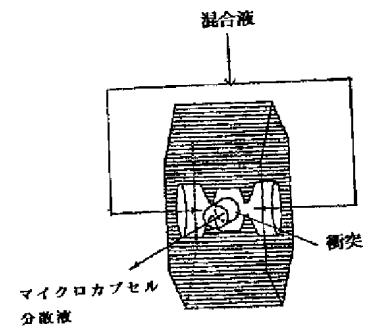
18 貫通孔

19 連結溝

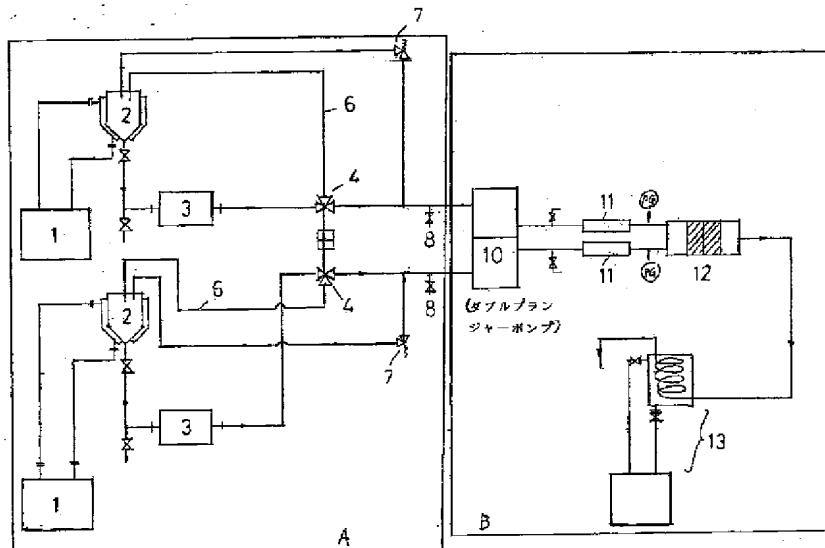
【図1】



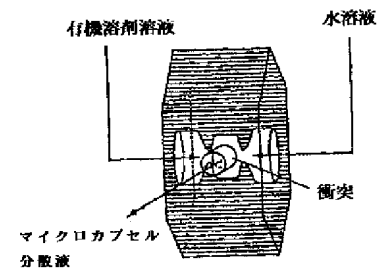
【図6】



【図2】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 01 J 2/02

G 03 G 9/087

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所